



Nagoya City University Academic Repository

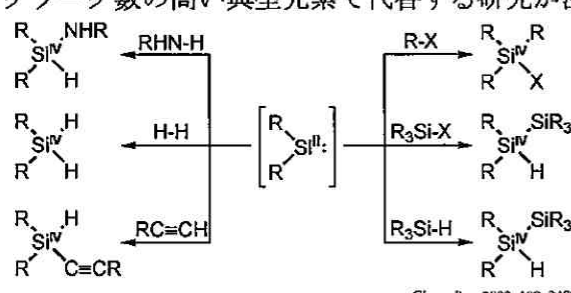
学位の種類	博士（理学）
報告番号	甲第1835号
学位記番号	第20号
氏名	潘 楊
授与年月日	令和3年3月24日
学位論文の題名	フェロセン配位子を基盤にした新規なケイ素低配位化合物の合成
論文審査担当者	主査： 青柳 忍 副査： 杉谷 光司，村瀬 香，山口 茂弘(名古屋大学)，笹森 貴裕(筑波大学)

学 位 論 文 内 容 要 旨 (1/2)

氏 名	潘 楊	提出年月日	令和 3 年 1 月 12 日
主論文名	フェロセン配位子を基盤にした新規なケイ素低配位化合物の合成		

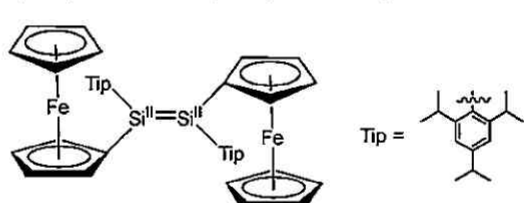
(学位論文中の要旨と同じ内容で可。1/2 から 1 ページ程度の英文を含むこと。)

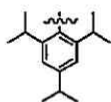
有機化学において重要とされる小分子変換反応の多くは、様々な遷移金属触媒を用いて達成されている。特にパラジウムやロジウムに代表される遷移金属元素は、様々な酸化数を取ることができ、配位子との相互作用により柔軟に電子状態を変化させることができるため、小分子の酸化的付加や還元的脱離反応が速やかに進行することが知られている。その一方、希少で高価な遷移金属の枯渇問題を重視し、遷移金属が用いられていた反応を、クラーク数の高い典型元素で代替する研究が注目されている。



Chem. Rev. 2009, 109, 3479.

中でもケイ素をはじめとした高周期 14 族元素の場合、炭素や酸素との結合が非常に安定であり、小分子変換反応への活用という観点での研究はほとんど進んでいなかった。しかし近年、かさ高い置換基による立体保護効果を活用して、様々な高周期 14 族元素の低配位化学種が合成されてきており、これらの化学種が小分子に対して高い反応性を示すことが明らかになった^{1), 2)}。つまり、パラジウムなどの遷移金属元素と同じ、酸化的付加ができることは既に証明されている。しかし、続く反応過程に問題がある。まず、隣接するアミノ基やシリル基などの安定化効果を受ける一方、反応性も同時に落ちるため、「単離出来る安定性」と「小分子変換できる反応性」を併せ持つ「低配位ケイ素化学種」が必要になる。もう一つの問題は 4 価の状態から 2 価に戻すことが困難である、すなわち還元的脱離が起こりにくい、ということである。それを解決するには、可逆的に酸化還元が可能な低配位ケイ素化合物が必要になる。その解決策として、当研究室では 2009 年に世界初めて酸化還元が安定な 2 価ケイ素化合物を単離することに成功し、その鍵となるのはフェロセニル基である³⁾。フェロセニル基が隣に付くことにより、元々酸化還元に対して不安定な 2 価化学種が安定に存在することを明らかになった。



Tip = 

T. Sasamori et al., *Organometallics*, 2008, 27, 3325.

学 位 論 文 内 容 要 旨 (2/2)

氏 名	潘 楊	提出年月日	令和 3 年 1 月 12 日
主論文名	フェロセン配位子を基盤にした新規なケイ素低配位化合物の合成		

そこで本研究では、かさ高いフェロセニル基を活用して、酸化還元挙動の安定化及び速度論的安定化を施した新規低配位ケイ素化合物を設計し、その合成・単離及びエチレンや二酸化炭素の変換反応を目的とした。

初めに、フェロセンを出発物質とし、立体保護能を有するフェロセニル配位子を合成した。次に、フェロセンをリチオ化した後に四塩化ケイ素を導入し、これに合成したフェロセニル配位子(-Fc*)を導入することで、対応するジクロロジフェロセニルシラン($\text{Fc}^*\text{FcSiCl}_2$)を合成した。これに、種々な還元反応を検討し、低配位ケイ素化合物の合成・単離を試みた。さらに、シクロヘキセンと [1+2] 環化付加を行うことで、温和な条件下で低配位ケイ素化合物を瓶詰め可能な前駆体の合成に成功した⁴⁾。

$\text{Fc}^*-\text{Si}-\text{Fc}$

Divalent silicon species, *i.e.*, silylenes, represent attractive organosilicon building blocks. Isolable silylenes remain scarce, and in most hitherto reported examples, the silicon center is stabilized by electron-donating substituents (e.g., heteroatoms such as nitrogen), which results in electronic perturbation. In order to avoid such electronic perturbation, we have been interested in the chemistry of reactive silylenes with carbon-based substituents such as ferrocenyl groups. Due to the presence of a divalent silicon center and the redox-active transition metal iron, ferrocenylsilylenes can be expected to exhibit interesting redox behavior. Herein, we report the design and synthesis of a bis(ferrocenyl)silane as a precursor for a bis(ferrocenyl)silylene, which could potentially be used as a building block for redox-active organosilicon compounds. It was found that the isolated bis(ferrocenyl)silanes could be a bottleable precursor for the bis(ferrocenyl)silylene under mild conditions.

- 1) M. Kira, S. Ishida, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9722.
- 2) T. Sasamori, N. Tokito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2013**, *86*, 1005.
- 3) T. Sasamori, A. Yuasa, Y. Hosoi, Y. Furukawa, N. Tokito, *Organometallics*, **2008**, *27*, 3325.
- 4) Y. Pan, S. Morisako, S. Aoyagi, T. Sasamori, *Molecules*, **2020**, *25*, 5917.

博士論文審査結果の要旨及び最終試験結果の要旨

論文提出日	令和3年1月12日
学位試験日	令和3年2月16日

受付番号	1		論文提出者	潘 楊	
博 士 論 文 審 査 結 果					
学 位 審 査 委 員	主 査	青柳忍	副 査	杉谷光司, 村瀬香, 山口茂弘 (名古屋大学), 笹森貴裕 (筑波大学)	
主論文題目	フェロセン配位子を基盤にした新規なケイ素低配位化合物の合成				
論文審査結果の要旨					
<p>ケイ素二価化学種（シリレン）は、古くからその特異な構造や性質に興味が持たれているが、反応性が高いために安定な化合物として合成・単離するにはかさ高い置換基を用いる必要がある。現在までに安定なメタリレンの合成・性質解明が達成されているものの、窒素などの電子的安定化を受けた化合物がほとんどであり、小分子活性化反応に活用できる活性なシリレンはない。小分子変換に活用できるシリレンの要件は、反応性が高い上に、安定な酸化還元挙動を示す必要がある。一方、フェロセンは安定な酸化還元挙動を示すことが知られており、これまでにフェロセニル基の導入により安定な酸化還元挙動を示す高周期 14 族・15 族元素間二重結合化合物の合成が達成されている。潘氏は博士後期課程において、かさ高いフェロセニル基(Fc^*)を活用することで安定な酸化還元系を持ち活性なケイ素二価化学種シリレンを合成することを目的として研究を行った。その結果、$\text{Fc}^*(\text{Fc})\text{SiCl}_2$ をシクロヘキセン共存下でナトリウム分散体により還元反応を行うことで、Si-C-C 三員環化合物であるシリランを合成・単離することに成功した。このシリランの熱反応により、対応するフェロセニルシリレンが発生することを見出し、シリランがシリレンの合成等価体として機能することを見出した。本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。</p>					
最 終 試 験 結 果					
最 終 試 験 担当者	主 査	青柳忍	副 査	杉谷光司, 村瀬香, 山口茂弘 (名古屋大学), 笹森貴裕 (筑波大学)	
最終試験結果の要旨					
<p>ケイ素二価化学種シリレンは、豊富な元素であるケイ素の活性種として知られており、稀少な元素を用いない小分子変換反応の鍵となる化学種であると期待されている。潘氏は、酸化還元挙動と小分子変換可能な活性なシリレンの合成を目指し、検討を行った。要件を満たすケイ素二価化学種として、ビス（フェロセニル）シリレンを設計し、その合成に取り組んだ。最終的に、$\text{Fc}^*(\text{Fc})\text{SiCl}_2$ をシクロヘキセン共存下でナトリウム分散体により還元反応を行うことで、Si-C-C 三員環化合物であるシリランを合成・単離することに成功した。このシリランの熱反応により、対応するフェロセニルシリレンが発生することを見出し、シリランがシリレンの合成等価体として機能することを見出した。温和な条件で活性なシリレンを生じる前駆体であり、しかもシリランそのものは空气中で安定な保存可能な物質であることから、有用な小分子変換試剤として活用できる物質創製を達成したといえる。これらの成果は国際誌に報告されており、客観的にも国際的に認められた成果である。論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、博士（理学）にふさわしい学識を持つと判断し、合格とする。</p>					

(理学研究科)